

PROGRAMA DE ELECTROQUÍMICA (vigencia desde 2011 y modificado en el 2017 y 2018)

Bloque 1

I. Clasificación de sistemas electroquímicos.

Sistemas electroquímicos de interés fundamental y tecnológico. a) Pilas; b) celdas electrolíticas y c) sistemas autónomos (presentes en la corrosión). Las distintas partes que forman un sistema electroquímico, los distintos tipos de electrodos y electrolitos. Variables electroquímicas empleadas como observables: la corriente, el potencial, las concentraciones de las especies en solución y en la interfase. La estructura cristalina, la rugosidad de los electrodos.

II. Electrodos y procesos electroquímicos.

La presencia de una interfase y la diferencia de potencial en un electrodo. La "doble capa eléctrica". Procesos no faradaicos y Faradaicos. Modelos eléctricos de las interfases que forman un sistema electroquímico y su respuesta frente a una perturbación eléctrica. Electrodo idealmente polarizable e idealmente no polarizable. Ejemplos prácticos que se aproximan a los casos límites mencionados.

III. Instrumental electroquímico.

Instrumentación electrónica básica: circuitos potencioestáticos y galvanostáticos. Efecto y compensación de la resistencia de las soluciones. Circuitos equivalentes de la celda electroquímica.

IV. El electrolito. Naturaleza de las interacciones en soluciones electrolíticas. Termodinámica de las interacciones electrolíticas. Factores de actividad y estados de referencia.

La teoría de Debye-Huckel. Calculo del factor de actividad de los iones. Comparación con datos experimentales obtenidos de medidas de la fuerza electromotriz de pilas. Límites de aplicabilidad de la teoría y sus mejoras.

V. Estructura de la "doble capa eléctrica". Termodinámica de las interfases electroquímicas. Relación entre el potencial, la concentración y la tensión interfacial. Las características de la interfase mercurio metálico/electrolito. Obtención de curvas electrocapilares, determinación del exceso de carga.

Modelos estructurales de la interfase electroquímica. Modelo de Hemholtz-Perrin. Modelo de Gouy-Chapman. La síntesis de Stern y el modelo de Bockris-Devanathan-Muller, "la triple capa eléctrica".

VI. electroquímica de equilibrio. Funciones termodinámicas a partir de la medida de la fuerza electromotriz de pilas.



Potencial de Galvani o interno. Las contribuciones del potencial de Volta y el potencial superficial. Experimentos mentales que permiten visualizar los distintos tipos de potencial. Potencial electroquímico. Diferencia de potencial entre los terminales de una pila (suma de potenciales de Galvani). Definición de potencial estándar de electrodo. Convenciones tomadas por la IUPAC y la invariancia de los potenciales. Medida de la fuerza electromotriz. La relación con el cambio de energía libre de Gibbs y la determinación de otras magnitudes termodinámicas. Potenciales mixtos o de corrosión.

Dependencia de los potenciales de electrodo con la concentración. Ecuación de Nerst. Potenciales formales. Dependencia con el pH. Construcción de los diagramas de Pourbaix. Escritura de pilas según la convención de IUPAC. Reacciones involucradas en los electrodos y determinación del potencial normal estándar de electrodo y coeficientes de actividad medios.

Para el desarrollo del bloque I se sugiere 5 semanas.

Bloque 2

I. Cinética de reacciones de electrodo.

Generalidades de una reacción electroquímica: el transporte de los reactivos hacia la interfase, transformación química, la adsorción de los reactivos o derivados, la transferencia de electrones en una o varias etapas, la adsorción de productos o intermediarios, reacción química, transporte de los productos desde la interfase hacia el seno de la solución. El sobrepotencial.

Revisión de cinética química homogénea. La ecuación de Arrhenius y superficies de energía potencial. Teoría del estado de transición. Conceptos fundamentales de reacciones de electrodo. La relación entre velocidad de reacción y densidad de corriente. Relación entre el potencial aplicado y el sobrepotencial. Representación de Tafel.

El modelo de Butler-Volmer para la cinética de reacciones electroquímicas. Efecto del potencial sobre las barreras de energía. Efecto del sobrepotencial en la velocidad de la reacción. La constante de velocidad estándar. El coeficiente de transferencia y el factor de simetría.

Condiciones de equilibrio en términos cinéticos. La densidad de corriente de intercambio. La ecuación de Nerst. Comportamiento reversible de los sistemas. Definición cinética de electrodos idealmente no polarizables e idealmente polarizables.

La ecuación general corriente-sobrepotencial deducida del modelo de Butler-Volmer. Formas aproximadas a partir del modelo, válidas para bajos y altos de sobrepotencial: forma lineal y representaciones de Tafel, respectivamente.



II. Mecanismo de reacción de varias etapas consecutivas. Concepto de etapa limitante. Expresiones para el coeficiente de transferencia. Corroboración con datos experimentales. Determinación de mecanismos de reacción sencillos.

Sistemas de multicomponentes y transferencia de carga en varios pasos. Reacciones reversibles, quasi e irreversibles.

III. Transferencia de materia en electroquímica.

Ecuación general de transferencia de materia. Migración. Difusión y Convección. Leyes de Fick. Condiciones de contorno en problemas electroquímicos.

Acoplamientos entre efectos cinéticos y de transferencia de masa en las reacciones electroquímicas. Resistencia de transferencia de carga. Distintos tipos de sobrepotenciales: de activación y de concentración. La corriente límite.

Efectos de transferencia de materia en la ecuación de Butler-Volmer. Tratamiento semiempírico. Teoría de la capa de Nerst.

La reversibilidad electroquímica. Potencial de media onda. El depósito de un metal a partir de sus iones y el caso límite de polarización completa.

Efecto del agregado de electrolito soporte en el transporte de materia. El efecto del agregado de electrolito soporte en la corriente límite. Transporte de materia controlado por difusión.

Aplicación de números adimensionales en electroquímica y la contribución de los distintos procesos en la reacción electroquímica global.


Para el desarrollo del bloque II se sugiere 4 semanas.

Bloque 3.

Técnicas empleadas en electroquímica.

I. Técnicas de potencial controlado. Instrumental requerido: potenciostato. Distinto tipo de técnicas de acuerdo a la perturbación mediante modificación del potencial de forma controlada y el registro de la corriente. Escalón de potencial bajo control difusional. Escalones de potencial de amplitud variable. Voltamperometría con muestreo de corriente. Resolución de las ecuaciones de difusión para electrodos perturbados por escalones de potencial. Concentraciones de las especies en función del tiempo y de la distancia al electrodo. Perfiles de concentración. Forma de la onda de corriente. La ecuación de Cottrell. Control mixto: cinético y por difusión. Criterios de reversibilidad e irreversibilidad. Reacciones reversibles, quasi-reversibles e irreversibles. Sistemas de multicomponentes y transferencia de carga en varios pasos.

Utilización de microelectrodos para ampliar el rango temporal de las técnicas. Microelectrodos planos, esféricos, cilíndrico y en forma de banda. Cronoculombimetría.



II. Métodos de barrido de potencial. Comparación entre las técnicas con aplicación de escalones de potencial y barrido potenciodinámico. Técnicas con inversión de potencial. Voltamperometría cíclica. Sistemas reversibles. Sistemas irreversibles. Sistemas quasi-reversibles. Sistemas de multicomponentes y transferencia de carga en varios pasos.

III. Técnicas de corriente controlada (técnicas galvanostáticas). Comparación entre las técnicas de corriente controlada y potencial controlado. Técnicas de corriente constante y corriente programada. Resolución de la ecuación de difusión con la condición de flujo controlado establecido por el control de la corriente. Definición del tiempo de transición. La ecuación de Sand. Perfiles de concentración. Curvas potencial – tiempo. El potencial de cuarto de onda. Criterios de reversibilidad e irreversibilidad. Interferencia de la doble capa eléctrica. Sistemas de multicomponentes y reacciones en varios pasos estudiadas por técnicas galvanostáticas.

IV. Técnicas basadas en el transporte de materia por convección forzada. Métodos hidrodinámicos.

Tratamiento teórico de sistemas convectivos. Ecuación de convección - difusión. Electrodo de disco rotatorio. Ecuación corriente-potencial en el electrodo rotatorio. La ecuación de Levich. Introducción a la voltamperometría con electrodo de disco rotante. Aplicaciones: determinación de coeficientes de difusión, estudio de películas depositadas sobre electrodos.

V. Técnicas basadas en conceptos de impedancia. Espectroscopia de impedancia electroquímica.

Revisión de circuitos con corriente alterna (*ac*). Circuito equivalente de una celda electroquímica. Ventajas de las técnicas de impedancia respecto a otras en el estudio de los procesos electroquímicos. Resolución de las ecuaciones para la impedancia electroquímica. El método de los circuitos equivalentes y los métodos microscópicos. Presentación de resultados. Diagrama de Nyquist y de Bode. Parámetros cinéticos y de transporte de masa deducidos de medidas de impedancia. Aplicación de la técnica de impedancia para estudiar formación de películas sobre electrodos, proceso de conducción en polímeros sobre electrodos metálicos, y procesos de corrosión.

Para el desarrollo del bloque III se sugiere 5 semanas.

Desarrollo de la cursada.

El enfoque de la cursada es teórico-práctico. Consta de clases de teoría y seminario y además se realizan experimentos de laboratorio con el objetivo de familiarizarse con la instrumentación electroquímica y estimular la observación y el desarrollo de conceptos generales que explican los procesos electroquímicos involucrados. También se propone el diseño de experimentos electroquímicos con fines analíticos.



Objetivos:

- * Distinguir y describir procesos electroquímicos presentes en distintos sistemas de estudio.
- * Diseñar experimentos para ayudar a la comprensión de fenómenos interfaciales.
- * Desarrollar criterios para el empleo de técnicas electroquímicas con fines investigativos, analíticos y de caracterización de materiales.

Para una mejor realización de la cursada es conveniente revisar conocimientos previos relacionados con circuitos eléctricos con corriente continua y corriente alterna (curso de Física), teoría cinética de los gases (Fisicoquímica básica), teoría de electrolitos, termodinámica de equilibrio y cinética química. Se recomienda también el manejo de ecuaciones diferenciales parciales (Análisis matemático, y matemáticas especiales).

Las evaluaciones:

Consiste en dos exámenes parciales con sendas recuperaciones y una recuperación extra para cualquiera de los parciales.

El primer parcial es escrito, con preguntas y desarrollos teóricos similares a los expuestos en las teorías y ejercicios similares a los resueltos en los seminarios.

El segundo parcial puede rendirse por medio de una evaluación escrita u exponiendo un trabajo de investigación a elección y que cubra la temática que permita la evaluación de temas desarrollados en la cursada.

Comentarios y recomendaciones:

En el caso en que el tiempo de cursada se vea reducido se puede eliminar del contenido las teorías relacionadas con las propiedades del electrolito, la teoría de Debye-Huckel (módulo IV) y reducir el módulo V dando una descripción cualitativa de los distintos modelos de la "doble capa eléctrica".

Trabajos prácticos:

Bloque 1

Trabajo Práctico Nro 1. Instrumentación electroquímica. Electroodos de referencia.

Trabajo práctico Nro. 2. Medida de la fuerza electromotriz una pila para determinar coeficientes de actividad. Procesos faradaicos y no faradaicos.

Bloque 2 y 3

Trabajo Práctico Nro 3. Leyes de Faraday. Electrodeposición de Níquel a potencial y a corriente controlada.

Trabajo Práctico Nro 4. Determinación de las pendientes de Tafel en la electrodeposición de cobre en medio ácido en ausencia y presencia de iones cloruro.

Trabajo Práctico Nro 5. Criterios de reversibilidad y determinación del coeficiente difusión por voltamperometría.



Trabajo Práctico Nro 6. Determinación de la concentración de un medicamento por voltamperometría.

Trabajo Práctico Nro 7. Voltamperometría con electrodo de disco rotante.

Trabajo Práctico Nro. 8. La técnica de impedancia faradaica.

Para la realización de los trabajos prácticos se provee de guías con fundamentos teóricos, datos obtenidos por otros autores, protocolo de trabajo experimental y propuesta de análisis de datos y discusión, y la bibliografía. Además las guías contienen una serie de preguntas para discutir conceptos relacionados con la temática de cada práctico.

También se dispone de una serie de prácticos extras para los interesados.

- a) **Determinación de la velocidad de corrosión;**
- b) **Velocidad de desprendimiento de hidrógeno en distintos metales;**
- c) **Modificación de electrodos y su respuesta electroquímica.**

Una vez terminado el curso, los estudiantes interaccionan mediante visitas programadas con distintos investigadores, tanto formados como becarios, de la sección Electroquímica del cuarto piso del INIFTA, quienes les explican sus temas de trabajo en el campo de la Electroquímica. (Opcional).

BIBLIOGRAFÍA

- A. J. Bard y L. Faulkner. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. J. Wiley & Sons, New York, 2001, segunda edición.
- Bockris-Reddy. *Modern Electrochemistry*. Plenum Press, New York, 1970.
- Bockris-Kahn. *Surface Electrochemistry*. Plenum Press, New York, 1993.
- Richard G. Compton, Craig E. Banks. *Understanding voltammetry (University of Oxford, UK)*. 2007 (segunda edición).
- Christopher M. A. Brett and Ana Maria Oliveira Brett. *Electrochemistry. Principles, Methods, and Applications*. Oxford University Press.
- V. S. Bagotsky. *Fundamentals of Electrochemistry*. A John Wiley & Sons, inc., Publication. 2006.
- Carl H. Hamann, Andrew Hamnett, Wolf Vielstich. *Electrochemistry*. Wiley. 2007.
- John Newman, Karen E. Thomas-Alyea. *Electrochemical Systems*. Wiley. 2004.
- P. Christensen-A. Hammet. *Techniques and Mechanisms in Electrochemistry*. Chapman and Hall, London, 1994.
- Nicolás Alonso-Vante. *Electroquímica y electrocatálisis. Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones*. 2003.
- Carlos F. Zinola. *Electroquímica fundamental y aplicaciones*. Ed. DIRAC, Facultad de Ciencias, Montevideo, Uruguay. 2007.
- Colecciones "Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering", "Modern Aspects of Electrochemistry", "Comprehensive Treatise of Electrochemistry".

